

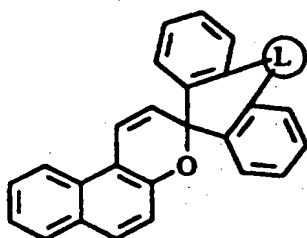


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

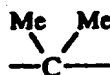
(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07D 311/96, C08K 5/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/30357</b>
			(43) Date de publication internationale: 3 octobre 1996 (03.10.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00429 (22) Date de dépôt international: 21 mars 1996 (21.03.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/03739          24 mars 1995 (24.03.95)          FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): FLAMEL TECHNOLOGIES [FR/FR]; Parc-Club du Moulin-à-Vent, 33, avenue du Docteur-Georges-Lévy, F-69693 Vénissieux Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SOULA, Gérard [FR/FR]; 33, rue Nungesser, F-69330 Meyzieu (FR). CHAN, You-Ping [MU/FR]; 14, boulevard Jean-XXIII, F-69008 Lyon (FR). (74) Mandataire: ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet Beau de Loménie, 51, avenue Jean-Jaurès, Boîte postale 7073, F-69301 Lyon Cédex 07 (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: PHOTOCROMIC SPIROPYRANS, AND COMPOSITIONS AND ARTICLES CONTAINING SAME

(54) Titre: SPIROPYRANES PHOTOCROMIQUES, COMPOSITIONS ET ARTICLES LES CONTENANT



(i)



(a)



(b)

## (57) Abstract

Novel spiropyran compounds, particularly with photochromic properties, are disclosed, as well as photochromic compositions and ophthalmic articles (e.g. lenses) containing said compounds. The photochromes have been designed so as to have a high colorability, a high sensitivity to activating radiation breaking the pyran ring, to be entirely or practically free from coloration in a non activated (non exposed) state, to have an intense coloration following activation and a high coverage of the visible spectrum in combination with at least one other photochrome, and to have high rates of coloration/decoulation. The spiropyranes are easily produced and photochemically stable, and are, e.g., of formula (i), wherein L = (a); (b).

## (57) Abrégé

L'invention concerne de nouveaux composés de type spiropyranes et présentant, en particulier, des propriétés photochromiques. Elle concerne également les compositions photochromiques et articles ophtalmiques (e.g. lentilles) contenant ces spiropyranes. Ces photochromes ont été conçus pour présenter une forte colorabilité, une sensibilité importante à l'irradiation d'activation à l'origine de la cassure du cycle pyranne, une absence de coloration, ou une très faible coloration à l'état non activé (non exposé), une coloration intense après et une importante ouverture du spectre visible, en association avec au moins un autre photochrome, des vitesses élevées de coloration/décoloration. Ces spiropyranes sont, en outre, faciles à préparer et photochimiquement stables. Ces spiropyranes ont, e.g. pour formule: (i) avec L=(a); (b).

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

## **SPIROPYRANES PHOTOCHROMIQUES, COMPOSITIONS ET ARTICLES LES CONTENANT**

### **DOMAINE TECHNIQUE :**

5

La présente invention concerne de nouveaux composés de type spiropyranes et présentant, en particulier, des propriétés photochromiques. Elle concerne également les compositions photochromiques et articles optiques (e. g. lentilles) contenant ces spiropyranes.

10

### **ART ANTERIEUR :**

Les composés photochromiques sont capables de changer de couleur sous l'influence d'une lumière poly- ou monochromatique (e. g. UV) et de retrouver leur  
15 couleur initiale, quand l'irradiation lumineuse cesse ou sous l'influence d'une lumière poly- ou monochromatique différente de la première ou sous l'influence de la température et/ou d'une lumière poly- ou monochromatique différente de la première.

Ces composés photochromiques trouvent des applications dans divers domaines, par exemple, pour la fabrication de lentilles optiques, lentilles de  
20 contact, lunettes de protection solaire, filtres, optiques de caméra ou d'appareils photographiques ou d'autres dispositifs optiques et d'observation, vitrage, objets décoratifs, éléments d'affichage ou bien encore pour le stockage d'informations par inscription optique (codage).

Dans le domaine de l'optique optique, et en particulier de la  
25 lunetterie, une lentille photochrome, comprenant un ou plusieurs composés photochromiques doit présenter, dans une large gamme de températures (- 20 °C à + 50 °C), une transmission élevée dans l'obscurité ou en absence de lumière solaire, une transmission faible (forte colorabilité) sous irradiation solaire, une cinétique de coloration et de décoloration rapide, une durabilité importante avec une efficacité  
30 optimale et une teinte agréable et acceptable par le consommateur (grise ou marron de préférence).

Ces caractéristiques de lentille sont, en fait, déterminées par les composés photochromiques actifs, qui doivent, en outre, être parfaitement compatibles avec le support organique ou minéral constituant la lentille.

35

Il est, par ailleurs, à noter que l'obtention d'une teinte grise ou marron peut nécessiter l'emploi d'au moins deux photochromes de couleurs différentes, c'est-à-dire ayant des longueurs d'onde d'absorption maximale dans le visible ( $\lambda_{\text{max}}$ )

distinctes. Cette association impose encore d'autres exigences aux composés photochromiques. En particulier, les cinétiques de coloration et de décoloration des deux types de composés photochromique actifs associés doivent être sensiblement identiques. Il en va de même pour leur stabilité dans le temps et, également, pour leur compatibilité à un support plastique ou minéral.

Parmi les nombreux composés photochromiques décrits dans l'art antérieur, on peut citer les benzo- et les naphthopyranes constituant l'objet de l'invention selon le brevet US 3,567,605. Placés à des températures de l'ordre de -30, -40 °C, ces composés passent d'un état incolore à une teinte jaune-orange, voire rouge, sous irradiation d'activation de haute énergie, du type UV. La reversion de ces composés à l'état incolore s'opère par élévation de la température ( $\geq 0$  °C) et/ou irradiation dans le visible. Les conditions thermiques et cinétiques du photochromisme propre à ces composés semblent, a priori, peu compatibles avec des applications ophtalmiques courantes.

Ces composés présentent, en outre, des  $\lambda_{\max}$  dans le visible relativement bas.

Dans le cas des composés photochromiques du type pyranne, les radiations de haute énergie (UV) permettent la rupture du cycle pyranne et donc la conjugaison de doubles liaisons. Cette ouverture de cycle provoque l'apparition d'une absorbance dans le visible avec un  $\lambda_{\max}$ , une colorabilité  $A_0$ , une hauteur et une aire de pic  $\lambda_{\max}$  caractéristiques.

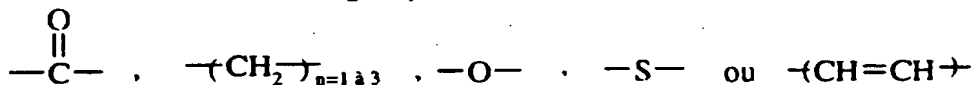
La demande de brevet EP 0 562 915 divulgue, quant à elle, de nouveaux chromènes hétérocycliques utiles comme composés photochromiques dans le domaine de l'optique ophtalmique. Ces composés sont des benzopyranes ou chromènes substitués par deux phényles, eux-mêmes éventuellement substitués. Ces photochromes sont présentés comme ayant une colorabilité dans le domaine du rouge ( $\lambda_{\max} = 438-510$  nm) et comme étant susceptibles d'être mis en oeuvre avec des composés photochromiques dont le  $\lambda_{\max}$  serait situé dans le bleu ( $\approx 600$  nm). Il s'est cependant avéré que ces composés connus restent perfectibles, en ce qui concerne leur colorabilité et leur stabilité photochimique.

Plus récemment, le brevet US 5,238,281 divulgue de nouveaux composés photochromiques du type naphthopyrane, substitués aux positions 5, 8 et 9 de la partie naphtyle. Selon la brevetée, ces substitutions, et plus particulièrement celle réalisée en position 8 sur un naphthopyranne lui-même, substitué en position 3 par deux groupements phényle, procurerait une augmentation de la sensibilité photochromique, laquelle augmentation serait liée à une modification bathochrome du spectre UV d'activation. Cette substitution spécifique du naphtyle serait également à l'origine d'un

changement bathochrome du spectre d'absorption dans le visible du composé activé (exposé aux UV). Les deux substituants phényles du cycle pyranne sont structurellement indépendants. Les  $\lambda_{\max}$  dans le visible des composés photochromiques selon ce brevet US s'échelonnent de 432 nm à 543 nm.

- 5 Malgré tous ces perfectionnements, ces naphtopyrannes ont l'inconvénient de posséder une colorabilité insuffisante et un  $\lambda_{\max}$  (visible) peu compatible avec les photochromes complémentaires les plus couramment disponibles, pour l'obtention de teintes et de colorabilités satisfaisantes.

- 10 Par ailleurs, les demandes de brevets WO 95/00 504 et WO-A-95/05 382 et le brevet US 5,395,567 décrivent des diphényles naphto- ou hétérobenzopyrannes dans lesquels les deux restes phényles, liés en position 2 du cycle pyranne, sont pontés par une liaison  $\sigma$  directe ou des groupements :



- 15 Le pontage est proposé en vue de réduire la vitesse de diffusion de ces produits dans une matrice polymère. Les produits, dans lesquels le pontage est formé par une liaison directe, sont photochimiquement instables. Ceux dont le pontage est :



sont peu colorables.

- 20 Dans cet état de l'art, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir de nouveaux composés, en particulier, photochromiques, appartenant à la famille des spiropyrannes ne présentant pas les inconvénients des photochromes connus du même type. En particulier, l'invention vise des spiropyrannes possédant :

- une forte colorabilité,
- une sensibilité importante à l'irradiation d'activation à l'origine de la cassure du cycle pyranne ( $\lambda_{\max}$  e. g. dans l'UV avec des grandes hauteur et aire de pic),
- 25 - une absence de coloration, ou une très faible coloration à l'état non activé (non exposé),
- une coloration intense après activation : grandes hauteur et aire de pic à  $\lambda_{\max}$  dans le visible,
- 30 -  $\lambda_{\max}$  dans le visible permettant, en association avec au moins un autre photochrome de  $\lambda_{\max}$  complémentaire dans le visible, une importante couverture du spectre visible,
- des vitesses élevées de coloration/décoloration,
- aptitude au photochromisme dans une plage large et étendue de températures
- 35 (- 20 °C à + 50 °C),
- grande durabilité (longue pérennité de l'efficacité optimale),

ces spiropyranes se devant, de plus, d'être aisément préparables.

Un autre objectif de l'invention est relatif à l'utilisation des composés photochromiques dans le domaine de l'optique ophtalmique et, en particulier, pour leur utilisation dans et/ou sur des lentilles ophtalmiques, c'est-à-dire, au sens de  
5 l'invention, des verres de lunettes (solaires), des lentilles de contact, des lentilles de dispositifs optiques, entre autres.

Dans le cadre de l'utilisation des composés photochromiques sus-visés, un autre objectif de l'invention vise la fourniture de compositions comprenant lesdits composés photochromiques et destinées, par exemple, à être mises en oeuvre pour le  
10 revêtement de lentilles ophtalmiques ou en tant qu'agents chromogènes constitutifs desdites lentilles.

Un autre objectif de l'invention est de fournir le composé photochromique sous forme de polymères et/ou d'agents de réticulation.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une matrice polymère ou  
15 copolymère organique et/ou une matrice minérale, comportant les susdits composés photochromiques sous forme polymère ou non.

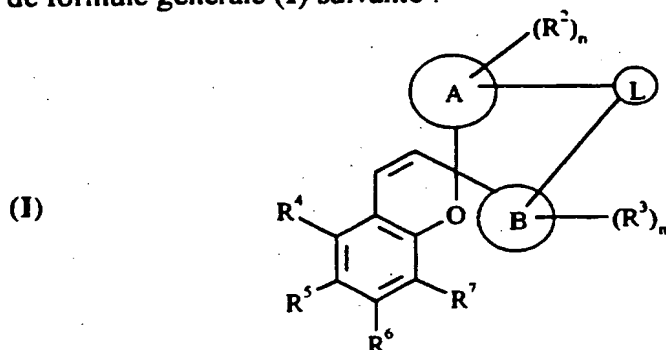
Un autre objectif de l'invention concerne les articles ophtalmiques, par exemple du type lentille (verres de lunettes solaires e. g.), les vitrages, les éléments de vitrage, les composants optiques, les capteurs, les dispositifs de codage, de stockage  
20 ou d'affichage d'informations contenant les composés photochromiques visés ci-dessus sous forme polymères ou non, et/ou les compositions les comprenant, et/ou les matrices polymères organiques ou les matrices minérales incluant ces composés et/ou compositions.

## 25 BREF EXPOSE DE L'INVENTION :

Pour atteindre ces objectifs parmi d'autres, la Demanderesse a eu le mérite de mettre en évidence, après de nombreuses études et essais, que, de manière tout à fait surprenante et inattendue, il convient de sélectionner, parmi les spiropyranes  
30 substitués en C<sub>2</sub> par deux radicaux aromatiques ou hétéroaromatiques liés chimiquement l'un à l'autre, certains composés spécifiques caractérisés par la nature de cette liaison chimique.

## DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION :

Ainsi, la présente invention concerne un composé, en particulier photochromique, de formule générale (I) suivante :



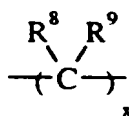
dans laquelle :

- $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  sont identiques ou différents et représentent :
  - l'hydrogène,
  - un groupement alkyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, aryle, hétéroaryle (de préférence phényle, naphthyle mono, di ou tri substitué par des groupements donneurs ou accepteurs) aryloxy ou aralkyle, ledit groupement étant éventuellement halogéné,
  - un halogène, de préférence F, Br ou Cl,
  - OR, SR, -OCOR, -COOR avec R = H, alkyle et/ou cycloalkyle et/ou aryle,
  - un (poly)éther, un (poly)amide, un (poly)carbonate, un (poly)carbamate, une (poly)urée ou un (poly)ester,
  - \* un radical amino donnant naissance, - une fois lié dans (I) - à une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ladite amine étant alkyl, aryl ou aralkyl, mono ou disubstituée selon sa nature,
  - \* ou un radical aminocyclique contenant, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes,
  - ou un groupement électroattracteur choisi, de préférence, dans le groupe comprenant  $CF_3$ , CN,  $NO_2$ , SCN,
- au moins deux des radicaux  $R^4, R^5, R^6, R^7$ , de préférence portés par deux carbones vicinaux, peuvent éventuellement former au moins un cycle aromatique ou aliphatique ayant, avantageusement, de 4 à 7 chaînons et, plus avantageusement encore, de cinq ou six chaînons, ledit (ou lesdits) cycle(s) comprenant, éventuellement, au moins un hétéroatome, de façon à former au moins un noyau hétérocyclique, ce (ces) dernier(s) étant éventuellement substitué(s) par un ou

plusieurs radicaux, identiques ou différents, et répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^2$  à  $R^7$ ,

- n et m prennent les valeurs 0 à 4, indépendamment l'un de l'autre, et quand n et/ou  $m \geq 2$ , deux des radicaux  $R^2$  ou  $R^3$  pouvant, éventuellement, se combiner pour former au moins un cycle aromatique,
- il est prévu une unité de liaison L entre deux ensembles A et B constitués par des noyaux aromatiques ou hétéro-aromatiques (A et B étant identiques ou différents),
- L est, de préférence, relié aux positions 2,2' des noyaux A et B ;

ladite formule (I) étant caractérisée en ce que L est choisi dans le groupe de radicaux suivants :



avec :

→  $R^8$ ,  $R^9$  identiques ou différents et représentant un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_{12}$ , un cycloalkyle en  $C_1$ - $C_{12}$ , un aryle, un aralkyle ou un alkylaryle,

ces radicaux  $R^8$ ,  $R^9$  :

- pouvant éventuellement être substitués,
- et étant, de préférence, choisis dans le groupe de radicaux suivants : alkylène, phényle et/ou alkyle ; les radicaux méthyles et méthylène-phényles étant particulièrement préférés ;

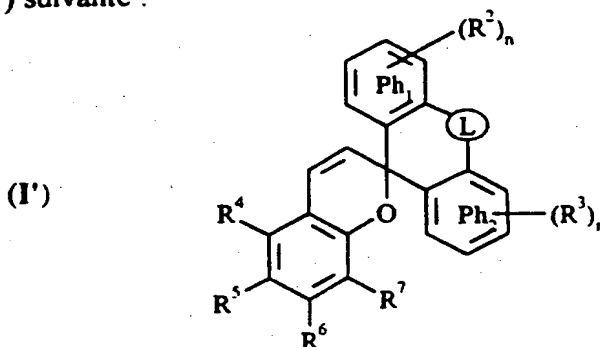
→  $R^8$ ,  $R^9$  pouvant éventuellement se combiner pour former un cycle carboné, substitué ou non, condensé ou non, avec au moins un cycle aromatique et/ou aliphatique et comportant, éventuellement, au moins un hétéroatome, ce cycle étant, de préférence, aliphatique et ayant de 4 à 7 chaînons ;

→  $x = 1$  à 3.

Contre toute attente, le fait de relier, par un lien chimique approprié, les deux noyaux (hétéro) aromatiques A et B au carbone en position  $C_2$  du cycle pyranne, n'a pas eu de répercussion négative sur les propriétés de photochromicité du composé. Au contraire, il a pu être relevé une amélioration sensible de toutes les caractéristiques photochromiques des composés, notamment de la colorabilité et du  $\lambda_{max}$  dans le visible (élargissement de la gamme des  $\lambda_{max}$ ).



Selon une modalité préférée de l'invention, les deux noyaux aromatiques A et/ou B sont des phényles reliés l'un à l'autre par l'unité de liaison L, qui est branchée sur leurs carbones respectifs en position 2 et 2'. Cela correspond à la formule générale (I') suivante :



dans laquelle  $R^2$  à  $R^7$ ,  $n$  et  $m$  sont tels que définis ci-dessus.

Cette nouvelle famille de spiropyranes est caractérisée par la présence de deux cycles, respectivement pyranique et carboné, joints par le carbone spiro. La sélection d'unités de liaison L spécifiques pour ces spiropyranes conduit à de très bons compromis quant à la combinaison des propriétés photochromiques et de la stabilité photochimique. En particulier, ces spiropyranes pontés ont une meilleure colorabilité et leur bande de photocoloration subit un déplacement bathochrome, par rapport aux composés connus analogues.

En outre, les produits selon l'invention ont une cinétique de photocoloration et décoloration adaptée aux applications visées.

Parmi les substituants envisageables pour les composés de formules (I) et (I') selon l'invention, il convient d'envisager des groupements  $R^2$  à  $R^7$  comprenant et/ou formant au moins une fonction réactive de polymérisation et/ou réticulation, sélectionné, de préférence, dans la liste suivante : alcényle -avantageusement vinyle-, méthacryloyle, acryloyle, acryloxyalkyle, méthacryloxyalkyle ou époxy.

Ainsi, les composés photochromiques selon l'invention peuvent être conçus comme des monomères, de natures différentes ou non, susceptibles de réagir entre eux ou avec d'autres comonomères, pour former des homopolymères et/ou copolymères, porteurs d'une fonctionnalité photochromique et possédant des propriétés mécaniques de macromolécules. Il s'ensuit que l'un des objets de la présente invention est formé par ces homopolymères ou copolymères comprenant des (co)monomères, et/ou par des réticulats au moins en partie constitués par des composés photochromiques (I), (I') selon l'invention.

Dans ce même ordre d'idée, les susdits composés (I), (I') peuvent être envisagés comme des agents de réticulation pourvus de fonctions réactives

susceptibles de permettre des pontages entre des chaînes de polymères de nature photochromique ou non. Les réticulats, susceptibles d'être ainsi obtenus, constituent également un autre objet de la présente invention.

- Dans la variante structurale évoquée ci-dessus et selon laquelle au moins deux des radicaux  $R^4$  à  $R^7$  forment une structure cyclique, on privilégie volontiers (mais sans que cela ne soit limitatif), la cyclisation de  $R^4$ - $R^5$  conduisant, en combinaison avec un chaînon partagé avec le benzyle de l'unité benzopyrannyle, à l'un des cycles suivants : phényle, pyridyle, thiényle, furyle, pipéridinyle, furfuryle.

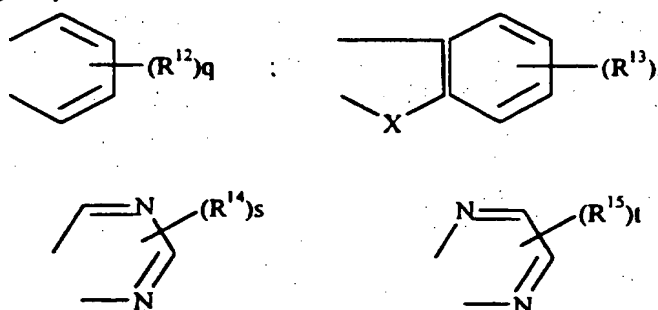
Le cycle  $R^4$ - $R^5$  plus particulièrement préféré est :

- soit un phényle, de sorte que le composé obtenu est un naphthospiropyranne,
- soit un hétérocycle, avantageusement du type de ceux comportant de l'oxygène comme hétéroatome, les cycles tétrahydrofuranniques, éventuellement condensés avec un cycle phényle, étant préférés.

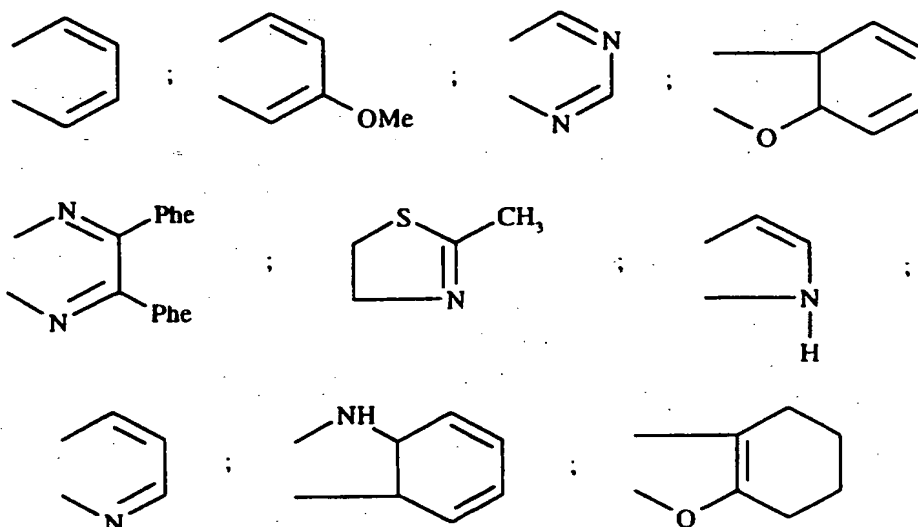
Dans ce dernier cas, le composé préféré obtenu est un hétérobenzopyranne.

Pour détailler certaines des structures intéressantes, mais non limitatives, des composés de formules (I) et (I'), on peut mentionner, par exemple, celles dans lesquelles :

- $R^2$ ,  $R^3$  correspondent à l'hydrogène ou à -OMe,
  - et au moins deux radicaux  $R^4$  et  $R^5$  ou  $R^6$  et  $R^7$  forment un cycle choisi
- \* dans le groupe suivant :



- avec  $R^{12}$  à  $R^{15}$  ayant la même signification que celle donnée supra pour  $R^2$  à  $R^7$  et q, r et s = 0 à 4 et t = 0 à 2,
  - et  $X = O$ , S ou N,
- \* et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe ci-après :



D'une manière générale, dans les formules qui précèdent, on désigne, conformément à l'invention :

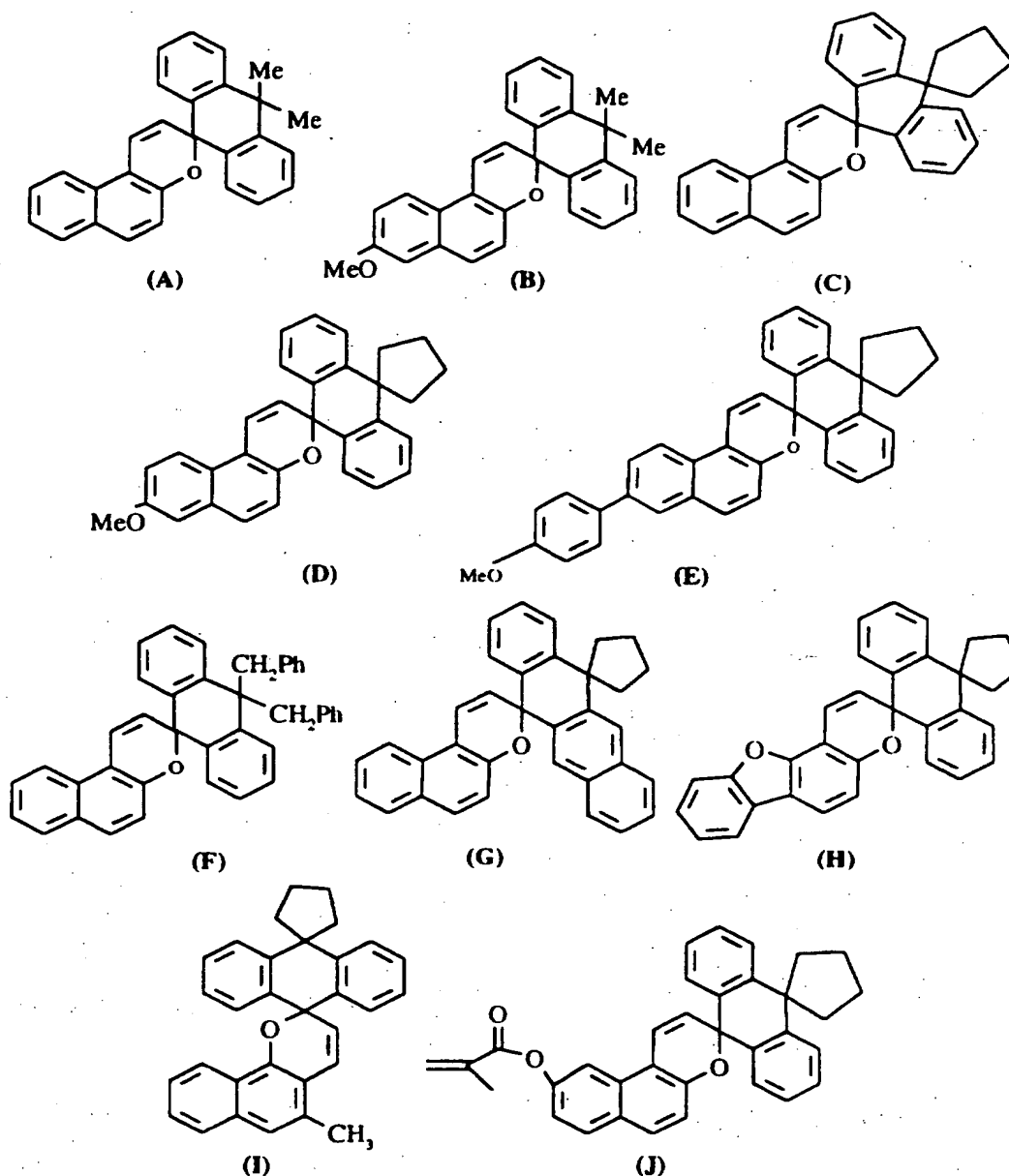
- par "*alkyle*", de préférence, un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement insaturé (alcényle, alcynyle) ;
- par "*cycloalkyle*", un groupement hydrocarboné, monocyclique ou polycyclique, ayant, de préférence, de 3 à 10 atomes de carbone,
- par "*alcoxyle*", un groupement, de type -O-alkyle, possédant, de préférence, de 1 à 10 atomes de carbone,
- par "*aryle*", un groupement hydrocarboné aromatique comprenant au moins 5 atomes de carbone,
- par "*hétéroaryle*", un groupement hydrocarboné aromatique comprenant au moins 5 atomes et dont au moins un est un hétéroatome,
- par "*aralkyle*", un groupement, comprenant au moins un alkyle et au moins un aryle tels que ci-dessus définis,
- par "*hétéroatome*", les atomes différents de C et H et appartenant, de préférence, au groupe suivant : N, O, S, P, F, Cl, Br.

Les composés photochromiques plus volontiers mis en oeuvre, dans le cadre de l'invention, sont donc, comme cela ressort supra, des naphthospiropyranes ou des hétérobenzopyranes :

→ éventuellement substitués en position C<sub>2</sub> du noyau de naphthopyrane, par un alcoxyle, de préférence un méthoxyle,

→ et/ou éventuellement porteurs, sur au moins l'un des phényles du carbone spiro, d'un groupement alcoxyle, de préférence méthoxyle.

Parmi les spiropyranes les plus avantageux, on peut citer :



5 Il est du mérite de la Demanderesse d'avoir mis à jour ces composés, car ceux-ci présentent des propriétés photochromiques réellement avantageuses. Plus précisément, ils sont doués d'une forte colorabilité, en particulier dans le domaine du rouge. Ils se prêtent donc bien une combinaison - en toute compatibilité et complémentarité - avec des photochromes absorbant dans le bleu, de manière à

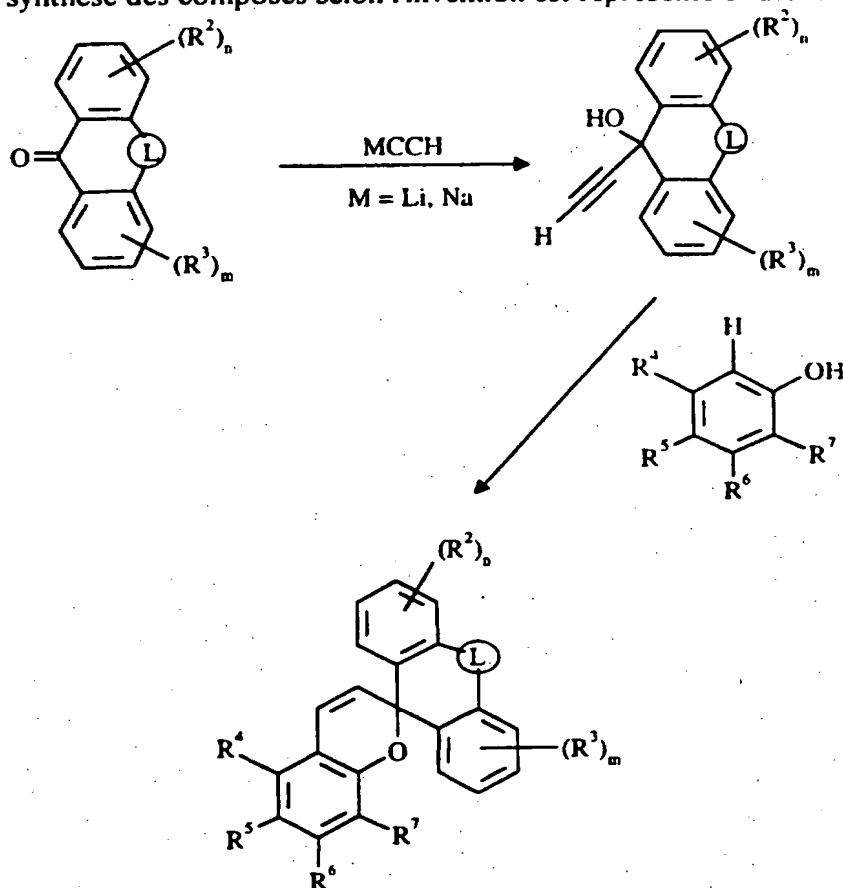
10 obtenir une large couverture du spectre visible en absorbance et donc des teintes de coloration marron ou gris foncé.

Leur sensibilité, de même que la hauteur et l'aire de leurs pics  $\lambda_{\max}$ , dans le visible, atteignent des valeurs plus qu'honorables.

Ces composés sont, par ailleurs, parfaitement stables et compatibles avec des matrices support en polymère organique ou en matériau minéral, aussi bien sous forme incluse dans la matrice que sous forme de revêtement.

En solution ou dans une matrice polymère, les composés selon l'invention sont incolores ou légèrement colorés à l'état initial (i.e. non exposé aux rayonnements activateurs provoquent l'ouverture du cycle pyranne) et développent rapidement une coloration intense sous une lumière UV (365 nm) ou sous une source lumineuse de type solaire. Enfin, ils retrouvent rapidement leur couleur initiale lorsque l'irradiation cesse.

Les composés de l'invention peuvent être obtenus par condensation d'un alcool aromatique et d'un alcool propargylique. L'alcool propargylique est lui obtenu par réaction d'un acétylide sur une cétone, réaction à laquelle succède une hydrolyse. Cette voie de synthèse pour la préparation des cycles pyraniques est bien connue de l'homme de l'art et elle est décrite, par exemple, dans le brevet US 5,238,981. Le schéma de synthèse des composés selon l'invention est représenté ci-dessous.



Pour la synthèse de l'alcool propargylique, on utilise, e. g., soit le lithium acétylide (de préférence sous forme de complexe diamine), soit le sodium acétylide.

(en suspension dans l'huile de paraffine) dans un solvant approprié, tel que le tétrahydrofurane, le dioxane, le toluène, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide ou un éther. La réaction avec la cétone se fait à une température comprise entre - 78 °C et + 150 °C. La bonne marche de la réaction est assurée par un suivi chromatographique sur plaque de silice ou alumine.

La condensation de l'alcool propargylique avec l'alcool aromatique est effectuée dans un solvant, tel que le tétrahydrofurane, le dioxane, le toluène, le benzène ou l'éthanol, en présence d'un catalyseur acide, tel que l'acide para-toluène sulfonique, l'acide sulfurique, l'acide chloroacétique ou encore l'alumine acide. La stoechiométrie des réactifs, la température de la réaction et sa durée dépendent de la réactivité de l'alcool propargylique et de l'alcool aromatique. Ces conditions sont optimisées pour l'obtention d'un bon rendement. Typiquement, le temps de réaction peut varier de 1 heure à quelques jours et la température de 0 °C à 100 °C. Une autre voie de synthèse, également applicable à certains composés de l'invention, est décrite dans la demande de brevet EP 0 562 915.

S'agissant des applications, les composés selon la présente invention, il convient de noter qu'ils peuvent être utilisés comme matière photochromique en solution, ou sur et/ou dans une matrice polymère ou minérale.

Une solution photochromique peut être obtenue en solubilisant le composé dans un solvant organique, tel que le toluène, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane ou l'éthanol. Les solutions obtenues sont, généralement, incolores et transparentes. Exposées à la lumière solaire, elles développent une forte coloration et reviennent à l'état incolore lorsqu'elles sont placées dans une zone de moindre exposition au rayonnement solaire ou, en d'autres termes, lorsqu'elles ne sont plus soumises aux UV. Il suffit, en général, de très peu de produit (de l'ordre de 0,01 à 5 %) pour obtenir une coloration intense.

Les applications les plus courantes sont celles dans lesquelles le photochrome est dispersé uniformément au sein ou sur la surface d'un polymère, copolymère ou mélange de polymères. Les procédés de mise en oeuvre envisageables sont très variés. Parmi ceux connus de l'homme de l'art, on peut citer, par exemple, la diffusion dans le (co)polymère, à partir d'une suspension ou solution du photochrome, dans une huile de silicone, dans un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, dans un glycol ou dans une autre matrice polymère. La diffusion est couramment effectuée à une température de 50 à 200 °C pendant une durée de 15 minutes à quelques heures, selon la nature de la matrice polymère.

Une autre technique de mise en oeuvre consiste à mélanger le photochrome dans une formulation de matières polymérisables, à déposer ce mélange sur une surface ou dans un moule et à effectuer ensuite la polymérisation.

5 D'autres techniques de mise en oeuvre à la portée de l'homme de l'art sont décrites dans l'article de CRANO et al. "Spiroxazines and their use in photochromic lenses" publié dans "Applied Photochimic Polymer Systems" / Ed Blackie et Son Ltd - 1992.

10 Conformément à une variante de l'invention, il est également envisageable de greffer les photochromes sur des (co)polymères. Ainsi, un autre objet de l'invention est formé par les (co)polymères greffés par au moins l'un des photochromes décrits ci-avant.

A titre d'exemples de matériaux polymères préférés pour des applications optiques des composés photochromiques selon l'invention, on peut mentionner les produits suivants :

- 15 - polyalkyle, polycycloalkyle, polyaryle ou polyarylealkyle (mono, di, tri ou tetra) acrylate ou méthacrylate éventuellement halogéné ou comportant au moins un groupement éther et/ou ester et/ou carbonate et/ou carbamate et/ou thiocarbamate et/ou urée et/ou amide,
- 20 - polystyrène, polycarbonate (e. g. polycarbonate de bisphénol-A, polycarbonate d'allyle diéthylène glycol), polyépoxy, polyuréthane, polythiouréthane, polysiloxane, polyacrylonitrile, polyamide, polyester aliphatique ou aromatique, polyvinyle, acétate de cellulose, triacétate de cellulose, acétate propionate de cellulose ou
- 25 polyvinylbutyrale,
- copolymères de deux ou plusieurs types de monomères ou mélanges de polymères visés supra, de préférence polycarbonate-polyuréthane, poly(méthacrylate)-polyuréthane, polystyrène-poly(méthacrylate) ou encore polystyrène-polyacrylonitrile,
- 30 avantageusement un mélange de polyester et de polycarbonate ou de poly(méthacrylate).

La quantité de photochrome utilisée dépend du degré d'assombrissement souhaité. De manière générale, on utilise une quantité comprise entre 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la matrice polymère.

35 Les composés photochromiques selon l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres produits pour former une composition susceptible de se présenter sous forme solide ou liquide, par exemple en solution ou en

dispersion, comme cela a déjà été évoqué supra. Ces compositions, qui constituent un autre objet de l'invention, peuvent donc comprendre les composés (I), (I') de l'invention et d'autres composés photochromiques complémentaires permettant d'obtenir des colorations foncées grises ou brunes souhaitées par le public dans des applications, telles que la lunetterie solaire. Ces composés photochromiques complémentaires ont un  $\lambda_{\text{max}}$  et une surface d'absorbance dans le visible telles que, après association avec les spiropyranes de l'invention, on obtienne un spectre d'absorbance couvrant tout le visible et conférant la teinte recherchée au mélange de photochromes activés.

Le ou les photochromes, susceptibles d'être associés aux composés de l'invention, sont, par exemple, ceux connus de l'homme de l'art et décrits dans la littérature, à savoir les spirooxazines (J. C. CRANO et al - "Applied Photochromic Polymer Systems" - Ed Blackie & son Ltd - 1992, chapitre 2), les chromènes (US 3,567,605, EP 0 562 915), les spiropyranes ou les naphthospiropyranes (US 5,238,981).

Ces compositions selon l'invention peuvent également comporter :

- des colorants non photochromiques permettant l'ajustement de la teinte.
- et/ou un ou plusieurs stabilisants, comme par exemple un antioxydant,
- et/ou un ou plusieurs anti-UV,
- et/ou un ou plusieurs antiradicaux,
- et/ou un ou plusieurs désactiveurs d'états excités photochimiques.

Ces additifs peuvent permettre d'améliorer la durabilité desdites compositions.

#### POSSIBILITE D'APPLICATION INDUSTRIELLE :

Selon un autre de ses aspects relatifs à l'application des composés photochromiques (I) et (I'), la présente invention a également pour objet les articles ophtalmiques, tels que les articles de lunetterie ophtalmique ou solaire, comprenant au moins un desdits composés définis supra et/ou au moins un (co)polymère formé, au moins en partie, d'unités récurrentes du type (I) ou (I') et/ou au moins une composition comprenant les composés (I) et (I') selon l'invention, tels que définis ci-dessus, et/ou au moins une matrice, telle que définie supra, en matériau polymère organique ou en matériau minéral ou encore en matériau hybride minéral-organique.



En pratique, les articles plus particulièrement visés par la présente invention sont les lentilles ophtalmiques photochromiques, les vitrages [vitres pour bâtiments, pour engins de locomotion (véhicule automobile)], les dispositifs optiques, tels que les articles décoratifs, les articles de protection solaire ...

- 5 La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples qui suivent, de synthèse et de validation photochromique des composés (I) et (I') qu'elle concerne. Ces exemples font également ressortir tous les avantages et variantes de mise en oeuvre de la présente invention.

## EXEMPLES

### SYNTHESE ET PROPRIETES DE COMPOSES PHOTOCHROMIQUES (A) A (J) SELON L'INVENTION (EXEMPLES 1 A 10)

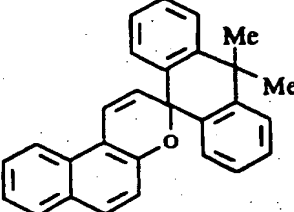
- 15 Les résultats et les formules sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

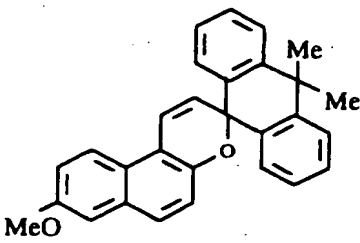
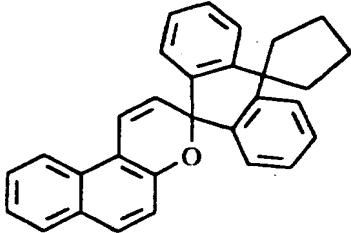
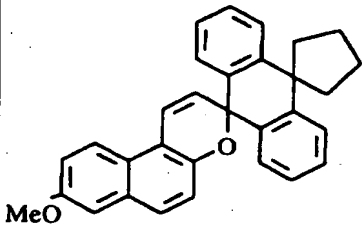
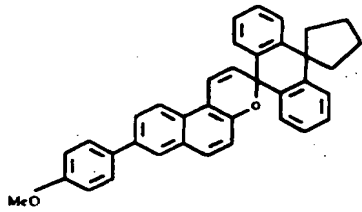
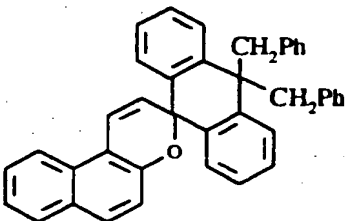
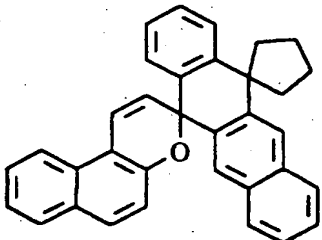
TABLEAU 1

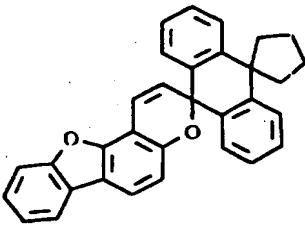
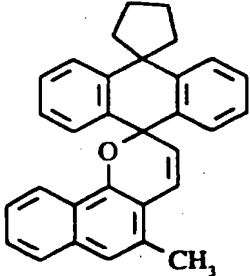
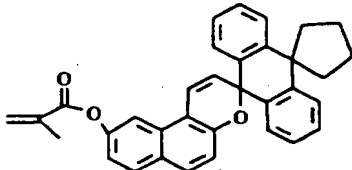
LEGENDE :

- 20 \*  $\lambda_{\max}$  mesuré dans le TétraHydroFurane à 0,1 %, sous exposition lampe xénon 60 000 Lux, à une température de 20-25 °C et avec des films-matrices de 3 mm d'épaisseur.
- \* DOI = Densité Optique Induite à saturation.
- \* Stabilité = stabilité photochimique appréciée par mesure de la DOI à saturation après 4 heures de vieillissement photochimique.

25

COMPOSE PHOTOCHROME		$\lambda_{\max}$ (nm)	DOI	Stabilité (DOI)
A (ex. 1)		444	0,93	0,93

COMPOSE PHOTOCHROME		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	DOI	Stabilité (DOI)
B (ex. 2)		485	1.02	0.63
C (ex. 3)		444	1.20	1.10
D (ex. 4)		480	1.10	0.90
E (ex. 5)		480	1.10	0.90
F (ex. 6)		486	0.61	0.60
G (ex. 7)		458	1.13	1.11

COMPOSE PHOTOCHROME		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	DOI	Stabilité (DOI)
H (ex. 8)		-	-	-
I (ex. 9)		480	1,37	1,35
J (ex. 10)		442	0,26	-

**EXEMPLE 1 :      SYNTHÈSE DU COMPOSE A.**

- 5 A une solution de 10,10 diméthylanthrone (7,5 g) dans 40 ml de tétrahydrofurane, maintenue sous agitation et à - 10 °C, sont ajoutés, par petites portions, du LiCCH.NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (9 g) sur une période de 3 heures.
- A la suite de cela, le mélange est maintenu sous agitation à 0 °C pendant 2 heures. Il est ensuite versé dans de la glace pilée. L'alcool propargylique obtenu est extrait par
- 10 du toluène (3 x 400 ml).
- On obtient un solide brun clair après évaporation de la phase organique. La structure du composé est confirmée par la spectroscopie RMN. Rendement : 8,3 g.
- Le produit de l'étape précédente (5,2 g) et du 2-naphtol (3,32 g) sont solubilisés dans 50 ml de tétrahydrofurane. On y ajoute une quantité catalytique de l'acide p-toluène
- 15 sulfonique et on maintient le mélange à température ambiante et sous une atmosphère d'azote pendant 16 h. La solution est ensuite versée dans 100 ml d'eau et 100 ml de

diisopropyle éther. La phase organique est récupérée, lavée par trois fois dans 30 ml d'une solution aqueuse de soude (1 N), puis réduite à sec. Le produit obtenu (4,45 g) est recristallisé dans un mélange solvant heptane-diisopropyle éther. Rendement : 2,7 g. Sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

5

#### EXEMPLE 2 :       SYNTHÈSE DU COMPOSE B.

Dans un réacteur de 100 ml, on solubilise 7 g d'alcool propargylique de l'exemple 1, 8,8 g de 2,6-dihydroxynaphthalène et une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique dans 125 ml de tétrahydrofurane et on maintient le mélange à température ambiante pendant 2 heures. Le mélange est ensuite versé dans 100 ml d'eau, puis on y ajoute 100 ml de chlorure de méthylène. La phase organique est récupérée puis réduite à sec. Une chromatographie sur colonne de silice avec un éluant toluène-dichlorométhane conduit à l'obtention du produit intermédiaire "hydroxylé" avec un rendement de 25 %. On effectue ensuite une méthylation par du diméthylsulfate dans de l'acétone, en présence de carbonate de potassium. On obtient, après purification, le produit (B) désiré sous forme d'une poudre légèrement jaune, avec un rendement de 75 %. Sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

#### 20   EXEMPLE 3 :       SYNTHÈSE DU COMPOSE C.

Dans un réacteur de 250 ml, on mélange 10 g d'anthrone, 5 g de LiOMe, 16 g de diiodobutane dans 100 ml de xylène et on maintient le mélange sous reflux pendant 16 h. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans 100 ml d'eau et 200 ml de toluène. La phase organique est extraite, lavée avec une solution aqueuse de KOH, puis réduite à sec. Le solide obtenu est macéré dans 100 ml d'heptane, puis filtré et séché. On obtient ainsi 9 g de spirocyclopentylantrone. L'alcool propargylique de ce dernier est obtenu, comme dans l'exemple 1, en le faisant réagir avec du lithium acétylide dans du tétrahydrofurane à - 10 °C.

25   Le composé (C) est ensuite obtenu, de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1, à partir de l'alcool propargylique de spirocyclopentylantrone et du 2-naphtol. On isole le produit (C) sous forme de poudre crème avec un rendement de 18 % et sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

35

**EXEMPLE 4 :       SYNTHESE DU COMPOSE D.**

Le composé (D) est obtenu, de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1, à partir de l'alcool propargylique de spirocyclopentylantrone (exemple 3) et le 2-hydroxy, 6-méthoxynaphtalène. On isole le produit (D) sous forme de poudre légèrement rose avec un rendement de 14 % et sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

**EXEMPLE 5 :       SYNTHESE DU COMPOSE E.**

10

Le composé (E) est obtenu, de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1, à partir de l'alcool propargylique de spirocyclopentylantrone et le 2-hydroxy, 6-p-méthoxyphénylnaphtalène. On isole le produit (E) sous forme de poudre légèrement jaune avec un rendement de 30 % et sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

15

**EXEMPLE 6 :       SYNTHESE DU COMPOSE F.**

Ce composé est synthétisé à partir du 10,10-dibenzylantrone et du 2-naphtol. Le mode opératoire est similaire à celui de l'exemple 1. Le produit est isolé sous forme de poudre crème et sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

20

**EXEMPLE 7 :       SYNTHESE DU COMPOSE G.**

Ce composé est synthétisé à partir du 5,12-naphtacènequinone et du 2-naphtol. Le mode opératoire est similaire à celui de l'exemple 3 (réduction sélective de 5,12-naphtacènequinone par l'étain et l'acide chlorhydrique, suivie de la réaction avec le diiodobutane). Le produit est isolé sous forme de poudre crème et sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

25  
30**EXEMPLE 8 :       SYNTHESE DU COMPOSE H.**

Ce composé est synthétisé à partir du spirocyclopentylantrone et du 2-hydroxydibenzofurane. Le produit est isolé sous forme de poudre crème et sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

35

**EXEMPLE 9 :       SYNTHESE DU COMPOSE I.**

Ce composé est synthétisé à partir du spirocyclopentylantrhone et du 3-méthyl-1-naphtol. Le produit est isolé sous forme de poudre crème et sa structure est confirmée  
5 par spectroscopie RMN.

**EXEMPLE 10 :       SYNTHESE DU COMPOSE J.**

Ce composé est synthétisé à partir du spirocyclopentylantrhone et du 2,7-  
10 dihydroxynaphtalène. Le produit hydroxylé est ensuite laissé réagir avec du chlorure méthacryloyl dans toluène, en présence de triéthylamine. Le produit est isolé sous forme de poudre crème et sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

**EXEMPLE 11 :       COMPARATIF COMPOSES CONNUS Kc, Lc ET Mc.**

- 15
- Le composé (Kc) est le spiro(fluorène-9-2'-(2H)-naphto(2,3-b)pyranne décrit dans la demande de brevet WO 95/00 504.
  - Le composé (Mc) est le 3,3-diphényle-3H-naphto(2,1-B)pyranne décrit dans le brevet US 3,567,605.
  - 20 - Le composé (Nc) est également divulgué dans cette demande WO 95/00 504, ainsi que dans l'ouvrage de R. C. BERTELSON "Photochromism", Ed G. H. Brown, J. W. LEY and Sons Inc., N. Y. (1971), chap. III.

**APPLICATION**

25

**EXEMPLE 12 :       INCORPORATION DES COMPOSES DANS UN  
POLYMETHACRYLATE.**

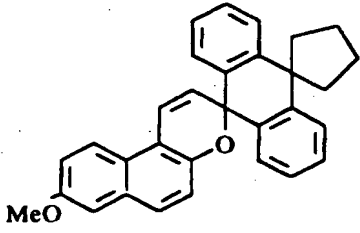
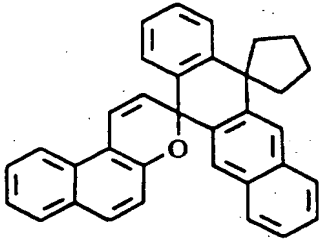
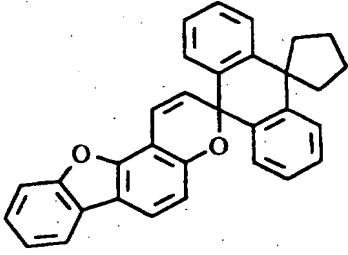
Procédure générale : 5 mg de chacun des composés donnés dans le tableau 2 sont  
30 solubilisés dans du diméthylméthacrylate de bisphénol-A tétraéthoxylé (commercialisé sous le nom de DIACRYL 121 par la Société AKZO) contenant, également, 20 mg de 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile). La solution est ensuite dégazée, inertée à l'argon, puis versée dans un moule à lentille en verre de 8 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Le moule est ensuite placé dans une étuve à 70 °C pendant 12 heures.  
35 Après démoulage, on obtient une lentille transparente et rigide. Sous irradiation, de type solaire, le verre développe rapidement une coloration orange à rouge (les  $\lambda_{\max}$  sont donnés dans le tableau 2) et redevient incolore dans l'obscurité. Les

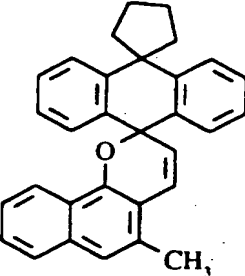
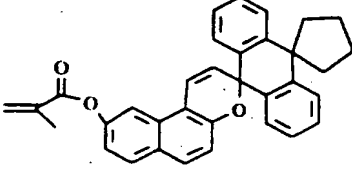
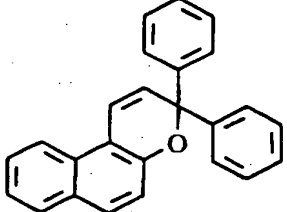
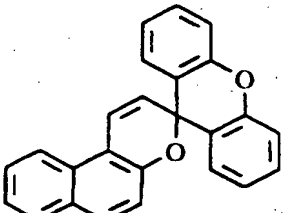
caractéristiques photochromiques sont données dans le tableau 2 ci-après. A titre de comparaison, les caractéristiques des composés Lc et Mc de l'art antérieur sont également données dans le tableau 2 ci-après.

## 5 TABLEAU 2

### LEGENDES.

- $\lambda_{\max}$  mesuré dans D121 sous 2 mm d'épaisseur sous exposition d'une lampe xénon de 60 000 Lux, à 22 °C.
- 10 - T0 = transmission initiale (état non activé) mesurée à 560 nm.
- TD15 = transmission après 15 min d'exposition.
- TF5 = transmission après 15 min d'exposition, suivie de 5 min d'éclaircissement dans l'obscurité.

COMPOSE PHOTOCHROME	$\lambda_{\max}$ (nm)	T0 % à 560 nm	TD15 % à 560 nm	TF5 % à 560 nm
<b>D (ex. 4)</b> 	484	91	53	76
<b>G (ex. 7)</b> 	462	84	5	32
<b>H (ex. 8)</b> 	450,545	89	76	84

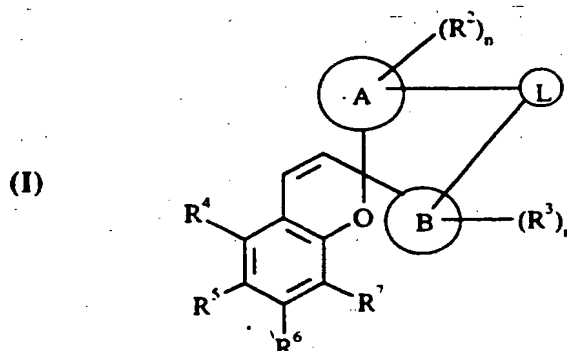
COMPOSE PHOTOCHROME		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	TO % à 560 nm	TD15 % à 560 nm	TF5 % à 560 nm
I (ex. 9)		488	87	28	37
J (ex. 10)		447	91	87	89
Mc (ex. 11)		434	87	85	90
Nc (ex. 11)		520	88	86	88

Il est démontré par ces mesures (tableaux 1 et 2) que les composés de l'art antérieur ne possèdent pas la combinaison des propriétés photochimiques recherchées. Le composé Kc est photochimiquement instable, le composé Mc a un  $\lambda_{\text{max}}$  de la forme activée plutôt faible et le composé I une intensité de coloration sous UV très basse. Le composé J permet le greffage par copolymérisation sur un polymère.



## REVENDECATIONS :

1 - Composé, en particulier photochromique, de formule générale (I) suivante :

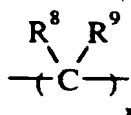


5 dans laquelle :

- $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  sont identiques ou différents et représentent :
  - l'hydrogène,
  - un groupement alkyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, aryle, hétéroaryle (de préférence phényle, naphtyle mono, di ou tri substitué par des groupements
  - 10 donneurs ou accepteurs) aryloxy ou aralkyle, ledit groupement étant éventuellement halogéné,
  - un halogène, de préférence F, Br ou Cl,
  - OR, SR, -OCOR, -COOR avec  $R = H$ , alkyle et/ou cycloalkyle et/ou aryle,
  - un (poly)éther, un (poly)amide, un (poly)carbonate, un (poly)carbamate, une
  - 15 (poly)urée ou un (poly)ester,
  - \* un radical amino donnant naissance, - une fois lié dans (I) - à une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ladite amine étant alkyle, aryle ou aralkyle, mono ou disubstituée selon sa nature,
  - \* ou un radical aminocyclique contenant, éventuellement, un ou plusieurs
  - 20 hétéroatomes,
  - ou un groupement électroattracteur choisi, de préférence, dans le groupe comprenant  $CF_3, CN, NO_2, SCN$ ,
- au moins deux des radicaux  $R^4, R^5, R^6, R^7$ , de préférence portés par deux carbones
- 25 vicinaux, peuvent éventuellement former au moins un cycle aromatique ou aliphatique ayant, avantageusement, de 4 à 7 chaînons et, plus avantageusement encore, de cinq ou six chaînons, ledit (ou lesdits) cycle(s) comprenant, éventuellement, au moins un hétéroatome, de façon à former au moins un noyau hétérocyclique, ce (ces) dernier(s) étant éventuellement substitué(s) par un ou
- 30 plusieurs radicaux, identiques ou différents, et répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^2$  à  $R^7$ ,

- n et m prennent les valeurs 0 à 4, indépendamment l'un de l'autre, et quand n et/ou  $m \geq 2$ , deux des radicaux  $R^2$  ou  $R^3$  pouvant, éventuellement, se combiner pour former au moins un cycle aromatique,
- il est prévu une unité de liaison L entre deux ensembles A et B constitués par des noyaux aromatiques ou hétéro-aromatiques (A et B étant identiques ou différents),
- L est, de préférence, relié à la position 2,2' des noyaux A et B ;

ladite formule (I) étant caractérisée en ce que L est choisi dans le groupe de radicaux suivants :



10

avec :

→  $R^8, R^9$  identiques ou différents et représentant un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{12}$ , un cycloalkyle en  $C_1-C_{12}$ , un aryle, un aralkyle ou un alkylaryle,

ces radicaux  $R^8, R^9$  :

15

- pouvant éventuellement être substitués,
- et étant, de préférence, choisis dans le groupe de radicaux suivants : alkylène, phényle et/ou alkyle ; les radicaux méthyles et méthylène-phényles étant particulièrement préférés ;

20

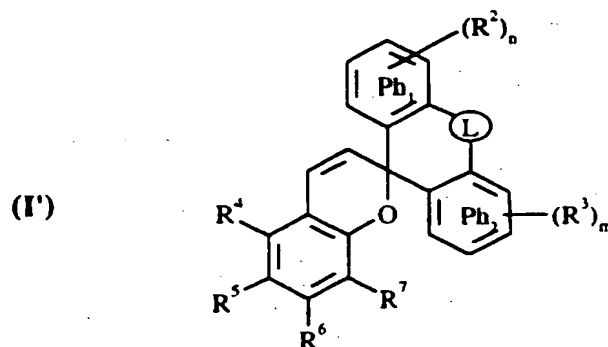
→  $R^8, R^9$  pouvant éventuellement se combiner pour former un cycle carboné, substitué ou non, condensé ou non, avec au moins un cycle aromatique et/ou aliphatique et comportant, éventuellement, au moins un hétéroatome,

ce cycle étant, de préférence, aliphatique et ayant de 4 à 7 chaînons ;

25

→  $x = 1$  à 3.

2 - Composé, en particulier photochromique, selon la revendication 1, de formule générale (I') suivante, dans laquelle A et B sont des groupements phényles  $A = Ph_1, B = Ph_2$  :

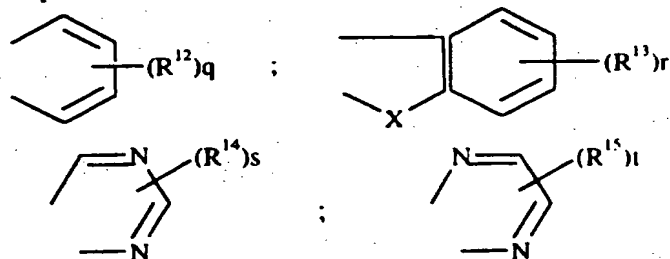


dans laquelle  $R^2$  à  $R^7$ ,  $n$  et  $m$  sont tels que définis dans la revendication 1.

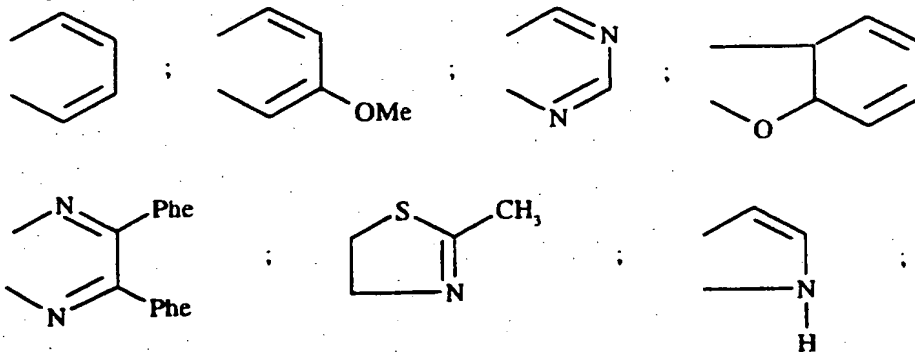
- 3 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que les groupements  $R^2$  à  $R^7$  des formules (I) et (I') selon l'invention, comprennent et/ou forment au moins une fonction réactive de polymérisation et/ou réticulation, sélectionné, de préférence, dans la liste suivante : alcényle -avantageusement vinyle-, méthacryloyle, acryloyle, acryloxyalkyle, méthacryloxyalkyle ou époxy.

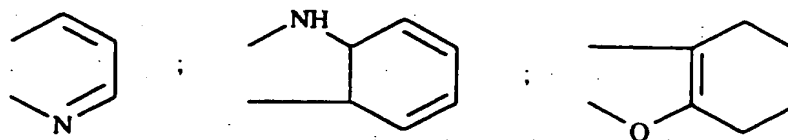
4 - Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans les formules (I) et (I') :

- 10 -  $R^2$ ,  $R^3$  correspondent à l'hydrogène ou à - OMe,  
 - et au moins deux radicaux  $R^4$  et  $R^5$  ou  $R^6$  et  $R^7$  forment un cycle choisi :  
 \* dans le groupe suivant :

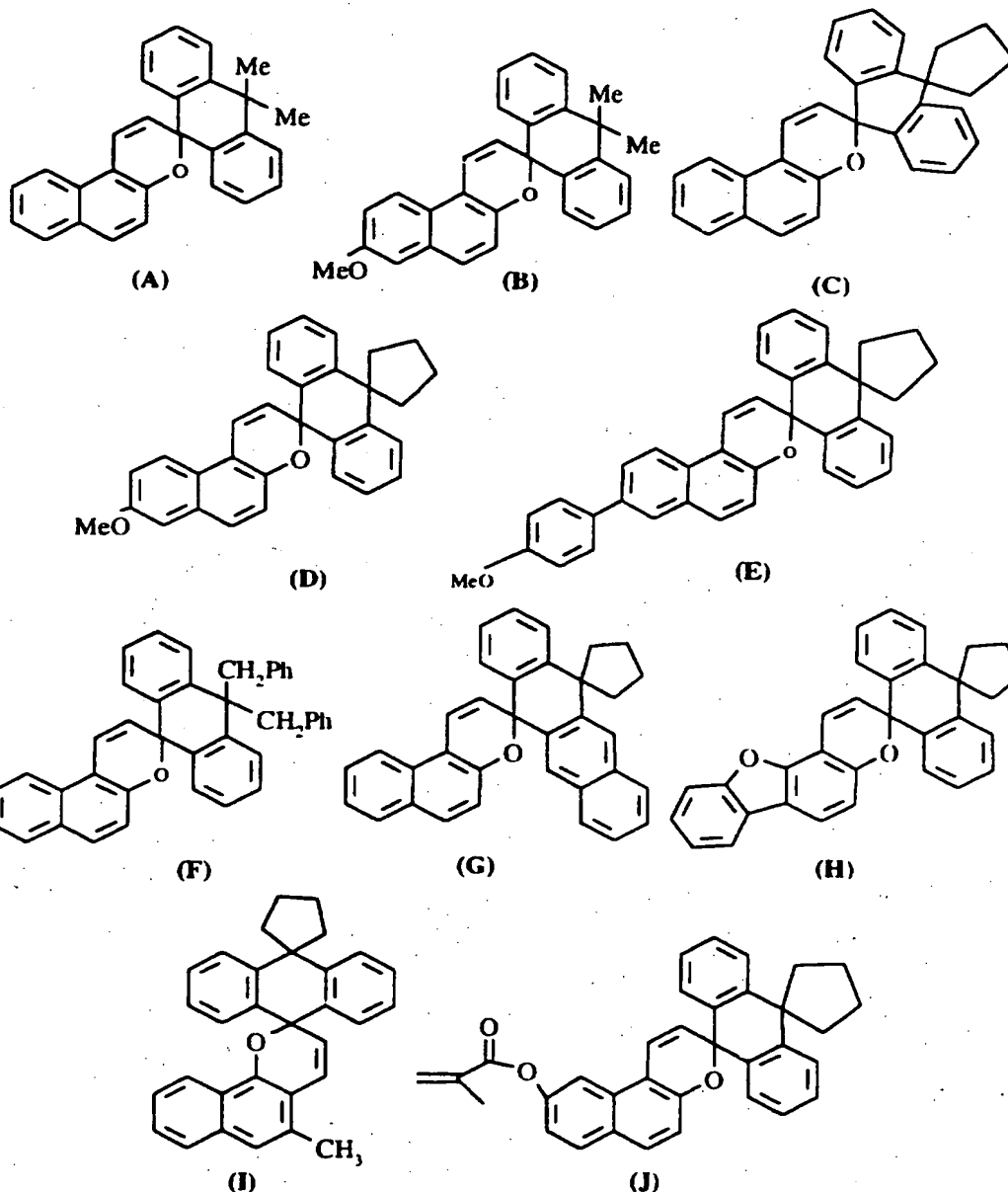


- 15 ■ avec  $R^{12}$  à  $R^{15}$  ayant la même signification que celle donnée pour  $R^2$  à  $R^7$  dans la revendication 1 et  $q$ ,  $r$  et  $s = 0$  à 4 et  $t = 0$  à 2,  
 ■ et  $X = O$ ,  $S$  ou  $N$ ,  
 \* et, plus préférentiellement encore, dans le sous-groupe ci-après :





5 - Composé selon la revendication 1, constitué par l'un des produits suivants :



6 - (Co)polymère et/ou réticulat obtenu par polymérisation et/ou réticulation d'au moins un monomère formé par au moins un composé photochromique selon la revendication 3.

7 - (Co)polymère, caractérisé en ce qu'il est greffé à l'aide d'au moins l'un des composés photochimiques selon la revendication 1.

8 - Composition photochromique, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un composé selon la revendication 1 et/ou au moins un (co)polymère selon la revendication 6 ou 7,
- et éventuellement au moins d'autres composés photochromiques et/ou au moins un colorant et/ou au moins un stabilisant.

9 - Matrice (co)polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un composé selon la revendication 1
- et/ou au moins un (co)polymère selon la revendication 6 ou 7,
- et/ou au moins une composition selon la revendication 8.

10 10 - Matrice selon la revendication 9, caractérisée en ce que le (co)polymère est choisi dans la liste suivante :

- polyalkyle, polycycloalkyle, polyaryle ou polyarylealkyle (mono, di, tri ou tetra) acrylate ou méthacrylate éventuellement halogéné ou comportant au moins un groupement éther et/ou ester et/ou carbonate et/ou carbamate et/ou thiocarbamate et/ou urée et/ou amide,
- polystyrène, polycarbonate (e. g. polycarbonate de bisphénol-A, polycarbonate d'allyle diéthylène glycol), polyépoxy, polyuréthane, polythiouréthane, polysiloxane, polyacrylonitrile, polyamide, polyester aliphatique ou aromatique, polyvinyle, acétate de cellulose, triacétate de cellulose, acétate propionate de cellulose ou polyvinylbutyrale,
- copolymères de deux ou plusieurs types de monomères ou mélanges de polymères visés supra, de préférence polycarbonate-polyuréthane, poly(méthacrylate)-polyuréthane, polystyrène-poly(méthacrylate) ou encore polystyrène-polyacrylonitrile, avantageusement un mélange de polyester et de polycarbonate ou de poly(méthacrylate).

11 - Article ophtalmique, de préférence de lunetterie ophtalmique ou solaire, comprenant :

- au moins un composé selon la revendication 1,
- et/ou au moins un (co)polymère selon la revendication 6 ou 7,
- et/ou au moins une composition selon la revendication 8,
- et/ou au moins une matrice selon la revendication 9 ou 10.

12 - Article ophtalmique selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est constitué par une lentille.

13 - Vitrage et/ou dispositif optique comprenant :

- au moins un composé selon la revendication 1,
- et/ou au moins un (co)polymère selon la revendication 6 ou 7,
- et/ou au moins une composition selon la revendication 8,
- et/ou au moins une matrice selon la revendication 9 ou 10.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07D311/96 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,95 05382 (PILKINGTON) 23 February 1995 see claims; example 6 ---	1,2,8-11
X	US,A,5 395 567 (B. VAN GEMERT ET AL.) 7 March 1995 see column 1 - column 12 ---	1,2,5, 8-11
A	EP,A,0 625 518 (MINISTERO DEL UNIVERSITA E DELLA RICERCA SCIENTIFICA) 23 November 1994 see claims ---	1,2,8-11
A	WO,A,95 00504 (OPTISCHE WERKE RODENSTOCK.) 5 January 1995 cited in the application see page 1 - page 10 -----	1,2,8-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 1996

Date of mailing of the international search report

20.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Francois, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00429

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9505382	23-02-95	AU-B- 7349194 CA-A- 2168474 EP-A- 0713489 ZA-A- 9405384	14-03-95 23-02-95 29-05-96 10-03-95
US-A-5395567	07-03-95	NONE	
EP-A-0625518	23-11-94	JP-A- 7138251	30-05-95
WO-A-9500504	05-01-95	EP-A- 0656895	14-06-95



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/FR 96/00429

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C07D311/96 C08K5/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO,A,95 05382 (PILKINGTON) 23 Février 1995 voir revendications; exemple 6 ---	1,2,8-11
X	US,A,5 395 567 (B. VAN GEMERT ET AL.) 7 Mars 1995 voir colonne 1 - colonne 12 ---	1,2,5, 8-11
A	EP,A,0 625 518 (MINISTERO DEL UNIVERSITA E DELLA RICERCA SCIENTIFICA) 23 Novembre 1994 voir revendications ---	1,2,8-11
A	WO,A,95 00504 (OPTISCHE WERKE RODENSTOCK.) 5 Janvier 1995 cité dans la demande voir page 1 - page 10 -----	1,2,8-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \* "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \* "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \* "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \* "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \* "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \* "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \* "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \* "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \* "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 Juin 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20.06.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Francois, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Don: Internationale No

PCT/FR 96/00429

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9505382	23-02-95	AU-B- 7349194	14-03-95
		CA-A- 2168474	23-02-95
		EP-A- 0713489	29-05-96
		ZA-A- 9405384	10-03-95
US-A-5395567	07-03-95	AUCUN	
EP-A-0625518	23-11-94	JP-A- 7138251	30-05-95
WO-A-9500504	05-01-95	EP-A- 0656895	14-06-95